

2/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008295552 **Image available**

WPI Acc No: 1990-182553/ 199024

XRAM Acc No: C90-079454

XPX Acc No: N90-141809

Mfg. superconducting oxide layer - by periodic ion beam sputtering using
sequence of specified targets whilst introducing HF radio waves

Patent Assignee: NEC CORP (NIDE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2120231	A	19900508	JP 88272209	A	19881027	199024 B

Priority Applications (No Type Date): JP 88272209 A 19881027

Abstract (Basic): JP 2120231 A

The ion beam sputtering appts. has 4 targets i.e., Bi₂O₃, SrO, CaO, and CuO. The oxide layer is made to grow on a baseplate periodically by sputtering the targets periodically with an ion beam in the following order and the combination of the target i.e., (1) Bi₂O₃, (2) SrO and CuO, (3) CaO and CuO, (4) CaO and CuO, (5) SrO and CuO, (6) Bi₂O₃.

A target made of (Bi₂O₃)_{1-x} (PbO)_x, in which x is more than 0 and up to 0.1, may be used as the substitute for Bi₂O₃. In the process layer formation high frequency radio waves are introduced into the vacuum chamber.

Conventional methods need high temp. (higher than 850 deg. C) thermal processing. Conventional products have uneven surface and low T zero values. This method is able to synthesise single phased and single crystal epitaxial membrane with high T zero (107 K) at low temp. (5pp DWg.No 1a,1b/2)

Title Terms: MANUFACTURE; SUPERCONDUCTING; OXIDE; LAYER; PERIODIC; ION; BEAM; SPUTTER; SEQUENCE; SPECIFIED; TARGET; INTRODUCING; HF; RADIO; WAVE

Derwent Class: L03; M13; U11; U14

International Patent Class (Additional): C01G-029/00; H01B-012/06;

H01B-013/00

File Segment: CPI; EPI

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-120231

(43)Date of publication of application : 08.05.1990

(51)Int.Cl.

C01G 29/00

H01B 12/06

H01B 13/00

(21)Application number : 63-272209

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 27.10.1988

(72)Inventor : FUJITA JUNICHI
YOSHITAKE TSUTOMU

(54) PRODUCTION OF SUPERCONDUCTING THIN FILM OF OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To readily laminate and grow a superconducting thin film of Bi-based oxide showing superconductivity at about 107K on a substrate at low temperature by sputtering ionic beam against four kinds of targets in the order of Bi₂O₃, SrO and CuO, CaO and CaO, CaO and CuO, SrO and CuO and Bi₂O₃.

CONSTITUTION: In the above-mentioned method, periodic structure of (Bi.O)₂ atomic layer/(Sr.Ca.Cu.O) perovskite type structure/(Bi.O)₂ atomic layer ...is artificially laminated and grown in a specific direction of axis c in a crystal structure of Bi-based oxide superconductor. For example, in obtaining Bi-based 110K superconducting phase, sputtering is periodically carried out in the order of (Bi.O) layer → (Sr.Cu.O) layer → (Ca.Cu.O) layer → (Ca.Cu.O) layer → (Sr.Cu.O) layer → (Bi.O) layer. In the operation, the substrate temperature is 500-800° C and partial pressure of O₂ gas on the substrate is maintained at $\geq 2 \times 10^{-4}$ Torr so that an epitaxially grown superconducting thin film of Bi-based oxide is obtained.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-120231

⑬ Int. Cl.⁹

C 01 G 29/00
H 01 B 12/06
13/00

識別記号

Z A A
Z A A
H C U Z

庁内整理番号

8216-4G
8936-5G
7364-5G

⑭ 公開 平成2年(1990)5月8日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超伝導薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭63-272209

⑰ 出 願 昭63(1988)10月27日

⑱ 発 明 者 藤 田 淳 一 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
⑲ 発 明 者 吉 武 務 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
⑳ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

発明の名称 酸化物超伝導薄膜の製造方法

特許請求の範囲

(1)ターゲットとして Bi_2O_3 , SrO , CaO , CuO の4種類のターゲットを所定の順にもちいてイオンビームスパッタを行なう酸化物超伝導薄膜の製造方法であって、前記ターゲットを Bi_2O_3 , SrO と CuO , CaO と CuO , CaO と CuO , SrO と CuO , Bi_2O_3 の順に用いてイオンビームスパッタすることにより基板上に周期的に層状成長させることを特徴とした酸化物超伝導薄膜の製造方法。

(2)ターゲットとして酸化ビスマスの代わりに $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{PbO})_{1-x}$ (ただし $0 < x \leq 0.1$)を用いることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載の酸化物超伝導薄膜の製造方法。

(3)成膜プロセス中に真空中容器内に高周波(RF)を導入することを特徴とした特許請求の範囲第1項又は第2項記載の酸化物超伝導薄膜の製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は酸化物超伝導薄膜の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

超伝導性薄膜は、ジョセフソン接合による量子磁気干渉素子や、超伝導LSI配線、さらに超伝導能動素子等への応用上欠かせないものである。近年、1982年2月米国ヒューストン大学のチュー(Chu)らにより発見された臨界温度90K級のY系酸化物超伝導体を始めとし、無機材料研究所の前田らによる臨界温度110K級のBi系酸化物超伝導体、さらに米国アーカンサス大学のチェン(Z. Z. Cheng)らによる臨界温度120K級のTl系酸化物超伝導体と液体窒素温度を超える臨界温度を持つ酸化物超伝導体が相次いで発見された。このことにより、従来液体Heを用いなければならなかった超伝導応用デバイスが液体窒素で実現できることになり、特にこれら酸化物超伝導体の薄膜化は液体窒素温度以上で動くジョセフソン接合による量子磁気干渉

素子や、超伝導LSI配線、さらに超伝導能動素子等を実現し、その応用は広く利用され得る。さて、Bi系超伝導体薄膜は、従来基本的に次の3つの方法において製造されてきた。

第一の方法は、例えばアブライドフィジックスレータ(Appl. Phys. Lett.)巻53、427頁のようにマグネトロンスパッタ法を用い、Bi, Sr, Ca, Cuの組成からなる単一ターゲットを用いて成膜を行い、この膜を後から酸素中880°C熱処理を加えることにより83Kでゼロ抵抗を示すc軸配向膜が得られている。

また第二の方法としては例えばアブライドフィジックスレータ(Appl. Phys. Lett.)巻53、337頁のようにパルスレーザを用い、第一の方法と同様単一ターゲットを用いて成膜を行い、後に875°Cの酸素中熱処理を行うことで80Kの超伝導薄膜を得ている。

さらに第三の方法としては、例えば、アブライドフィジックスレータ(Appl. Phys. Lett.)巻53、624頁のようにBi, Sr, Ca, Cuをそれぞれ独立した蒸着源から同時に蒸発させ、成膜後860°Cの酸素中熱処

理をおこなうことで、35Kでゼロ抵抗超伝導膜を得ている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、いずれの場合も従来の超伝導膜製造法では超伝導膜を作るために850°C以上の高温熱処理が必要なこと、また、膜はC軸配向しているものの表面が荒れていること、及び超伝導のオンセットは110Kに見えているものの、最終的なゼロ抵抗温度が低いこと等の理由により、デバイス応用を困難にしている。また、ジョセフソンジャンクションの均質性を高めるためには単結晶膜であることが望ましい。

本発明の目的は、この酸化物超伝導薄膜を、基板上に単結晶膜として低温で合成する方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、ターゲットとして Bi_2O_3 , SrO, CaO, CuOの4種類のターゲットをもちい、イオンビームスパッタ法により酸化物超伝導薄膜を製造する方法であって、前記ターゲットを Bi_2O_3 , SrOとCuO,

CaOとCuO, CaOとCuO, SrOとCuO, Bi_2O_3 の順に用いてイオンビームスパッタすることにより周期的に層状成長させることを特徴とした酸化物超伝導薄膜の製造方法と、ターゲットとして酸化ビスマスの代りに $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbO})_x$ (ただし $0 < x \leq 0.1$)の組成を用いる前記酸化物超伝導薄膜の製造方法と、成膜プロセス中に真空中容器内に高周波(RF)を導入する前記酸化物超伝導薄膜の製造方法である。

本方法では、Bi系酸化物超伝導体の結晶構造に特有のc軸方向に(Bi-O)2原子層/(Sr-Ca-Cu-O)ペロブスカイト型層/(Bi-O)2原子層…の周期構造を人工的に積層成長させるもので、例えばBi系110K超伝導相を(Bi-O)層→(Sr-Cu-O)層→(Ca-Cu-O)層→(Ca-Cu-O)層→(Sr-Cu-O)層→(Bi-O)層→順に、また80K超伝導相の場合は(Bi-O)層, (Sr-Cu-O)層, (Ca-Cu-O)層, (Sr-Cu-O)層, (Bi-O)層の順に4種類のターゲットを順次組み合わせて周期的にスパッタすることでBi系超伝導体単結晶薄膜を積層成長させる方法である。

各層の積層膜厚は(Bi-O)層5Å, (Sr-Ca-Cu-O)層は総計でBi系の80K相の場合で10Å、110K相の場合

には13Å積層する。望ましい条件として基板温度を500°C~800°C、基板上的酸素ガス分圧を 2×10^{-4} Torr以上に保つと、エピタキシャル成長したBi系酸化物超伝導薄膜が合成される。この時各積層プロセスの間に10秒以上の緩和時間を設けることが望ましく、この間に表面のスパッタ粒子のマイグレーションと積層相の結晶性の改質が起こる。さらに、酸化ビスマス、またはストロンチウム・カルシウム・銅酸化物は基板上にヘテロエピタキシャル成長させることができ、エピタキシャル層を初期に約10~100Å程度成長させることによりその後の膜成長プロセスにより単結晶のBi系酸化物超伝導薄膜が成長する。さらに真空チャンバー内にRFを導入することでスパッタ粒子を活性化し膜の結晶化温度を下げるができると共に酸素もイオン化されることにより各構成元素の酸化が促進される。さらにRFもしくは酸素イオン源より生成された酸素イオンを10V~80Vに加速して膜成長面に照射することにより膜成長面での酸化とマイグレーションが促進され膜の結晶性の改善と膜表面の平

平坦化がよくなる。さらにBiの一部をPbで置換することにより超伝導特性が改善され転移がシャープになる。これらのエピタキシャル膜は酸化マグネシウム(MgO)単結晶、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)単結晶、イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)単結晶、ジルコニア(ZrO_2)単結晶いずれの基板上にも合成することができる。

(実施例)

多層周期構造薄膜を製造するために用いたイオンビームスパッタ装置を第1図に示す。第1図(a)は装置の正面図であり、真空チャンバー12には4基のカウフマン型イオン源1, 2, 16, 17を装備し、それぞれ Bi_2O_3 ターゲット3、SrOターゲット4、CaOターゲット18、CuOターゲット19をスパッタする。スパッタされた粒子3', 4'は天板5で発散視野が制限され、4基の水晶振動子膜厚計(第1図(a)では15)により膜厚をモニターしながら、真空チャンバー外部から駆動される4基のシャッター(第1図(a)では6, 7)の交互開閉により多層周期構造が形成される。

ヘテロエピタキシャルする。この場合のSrCuO層は10Åである。ヘテロエピタキシャル層成膜後4分間の緩衝時間の後BiOを6Åエピタキシャル成長させる。さらに2分間の緩衝時間を経て、SrO, CuOをそれぞれ同時に2Åずつ、緩衝時間2分、CaO, CuOをそれぞれ同時に4Å、2Åずつ、緩衝時間2分、SrO, CuOをそれぞれ同時に2ÅずつSrOを2Å、緩衝時間2分、BiOを6Å、緩衝時間2分、の設定で周期的積層成膜を繰り返す。

ここで、同時スパッタを実行するときはそれぞれのイオンソースの出力を調整してスパッタ終了時間が同時になるように調整している。また、設定値をBi系110K超伝導相の周期長よりも長くしているのはスパッタ粒子の膜面への付着確率を考慮しているからである。

RHEEDの回折スポットはストリーク状になり膜表面の平坦性が良好であること、さらにエピタキシャル成長が持続していることがわかる。この人工的周期長18Åを15回繰り返し総膜厚300Åの時の膜のX線回折パターンを第2図に示す。このX線回

9はヒータ、13はRHEED用電子銃、14はRHEEDスクリーンである。この時チャンバー内の真空度は 4×10^{-4} torr、基板付近は酸化促進のために酸素ガスを吹き付け局部的に 2×10^{-3} torrの酸素分圧とした。基板温度は620°Cとし、基板面内の膜厚分布を極力避けるように60rpmの回転を与えている。チャンバー内は、ニュートラライザでイオン源からでる Ar^+ を中和している。イオン源1の出力を600V、30mAとした時に Bi_2O_3 の成膜速度は0.2Å/secであり、イオン源2, 16の出力を600V、40mAとした時のSrO, CaOの成膜速度はともに0.18Å/secであった。イオン源17の出力を600V、30mAとした時にCuOの成膜速度は0.2Å/secであった。

次にMgO(100)基板を用いたBi系110K超伝導相の成膜例を示す。基板温度620°C、基板付近の酸素ガス分圧 1×10^{-2} Torrの条件で周期長36Åの膜を成膜中RHEEDパターンで確認しながら形成した。MgO基板上に例えばSrCuO₂を成長させるとMgOの基板方位と一致させてバッファ層としてのSuCuOが

折パターンより、設計値通りに36Å(18Å×2)のBi系超伝導体の110K層がきれいにc軸配向してできていることが分かる。この膜の電気抵抗は、110Kにオンセットを持ち107Kで超伝導となることが確認された。以上はBi系110K相の極薄エピタキシャル超伝導性薄膜の合成方法の1例であるが、第1表にこれ以外の成膜結果を示す。同様の手段において、(Bi-O)層を6Å、(Sr-Ca-Cu-O)層を10Åと設定することによりBi系80K超伝導相の膜も容易に作製できた。また、バッファ層としてBiOを用いることも可能であり、前述のプロセスを行うことで単結晶膜を合成することができた。

(特許555白)
内原啓

第1表

基板温度 (°C)	酸素ガス分圧 (Torr)	Tc(K)	周期長(A)
500	2×10^{-3}	72	30
550	1×10^{-3}	90	36
550	1×10^{-2}	102	36
600	1×10^{-2}	105	36
600	4×10^{-3}	80	30
620	1×10^{-2}	107	36
650	1×10^{-2}	105	36
650	1×10^{-3}	78	30
700	1×10^{-2}	98	36
750	4×10^{-3}	76	30
750	1×10^{-3}	95	36

これらのプロセスにおいて、膜特性と基板温度及び基板付近の酸素ガス分圧基板温度は500~800°Cが適当であり、500°C以下では結晶性が悪く超伝導特性が得られなくなり、800°C以上では膜の組成ずれ及び銅が還元されて非超伝導相が成長してしま

う。酸素分圧は結晶成長させるためには最低でも 2×10^{-4} torr必要である。また真空チャンバー内にRFを導入することにより、RFコイル内でスパッタ粒子が活性化され同時に酸素プラズマが発生する。この環境での上記同様の成長をおこなうことにより膜の超伝導臨界温度の向上が確認され、さらにRFプラズマにバイアス電位をかけて酸素イオンを10V~80Vに加速して基板に照射することにより膜表面の平坦性の改善が見られた。また加速酸素イオンの発生源として別に酸素イオンガンを真空チャンバー内に設置することによっても同様の平坦性の改善効果がみられた。

次にターゲットとして酸化ビスマスの代りに $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbO})_x$ ($0 < x \leq 0.1$)を用いてエピタキシャル膜を作製した。成膜中の酸素ガス分圧は 1×10^{-2} Torrと固定してある。 $x=0.1$ 程度まで超伝導特性は改善される(T_c が5~15Kの上昇した)が、これ以上では膜中に異相が発生することにより単結晶膜としての品質が落ちるのであまり実用的でなくなる。

以上は酸化マグネシウム(MgO)単結晶基板上に合成されたエピタキシャル膜について述べたが、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)単結晶、イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)単結晶、ジルコニア(ZrO_2)単結晶いずれの基板上にも同様に合成することができた。

(発明の効果)

以上のように本発明を適応することにより、約107Kでの超伝導を示し、かつ単一相のエピタキシャル膜を低温で容易に合成され、デバイス等への応用上非常に有効である。

図面の簡単な説明

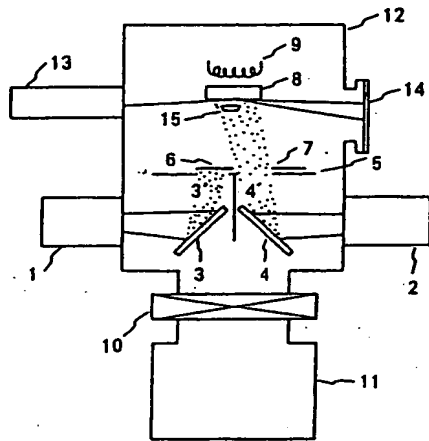
第1図(a),(b)は、本発明を実施したイオンビームスパッタ装置の構造概略図である。第2図はX線回折図である。

図において、1,2,16,17はイオン源、3は Bi_2O_3 ターゲット、4は SrCaCuO 酸化物ターゲット、5は天板、6,7はシャッター、8は基板ホルダー、9はヒーター、10はゲートバルブ、11は真空排気ポンプ、12は真空チャンバー、13は反射高エ

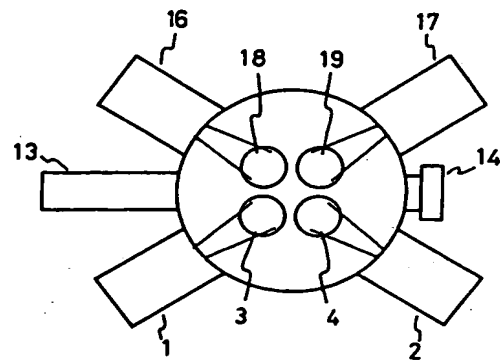
ネルギー電子線回折(RHEED)用電子銃、14はRHEEDスクリーン、15は水晶振動子膜厚モニタ、18はCaOターゲット、19はCuOターゲットである。

代理人 弁理士 内原 晋

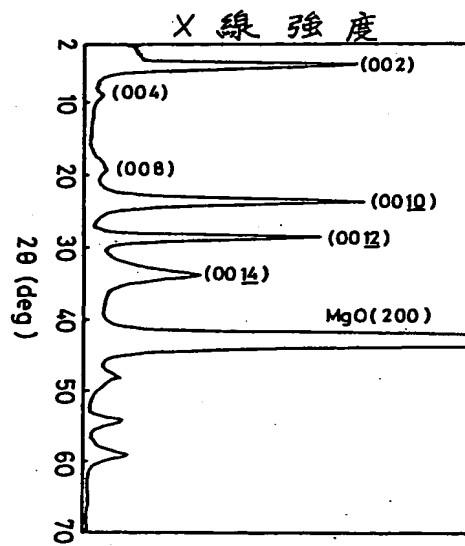
第 1 圖 (a)



第 1 圖 (b)



第 2 圖



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.